

METHOD AND DEVICE FOR ELECTRODIALYTIC REGENERATION OF AN ELECTROLESS METAL DEPOSITION BATH

Patent Number: WO0023637

Publication date: 2000-04-27

Inventor(s): RICHTERING WERNER (DE); BORN RAINER (DE); HEYDECKE JENS (DE); WUENSCHKE MAJA (DE); KRAFT ALEXANDER (DE); BLASCHKE MANFRED (DE)

Applicant(s): RICHTERING WERNER (DE); BORN RAINER (DE); HEYDECKE JENS (DE); WUENSCHKE MAJA (DE); KRAFT ALEXANDER (DE); ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (DE); BLASCHKE MANFRED (DE)

Requested Patent: ☒ DE19849278

Application Number: WO1999DE03186 19990927

Priority Number(s): DE19981049278 19981015

IPC Classification: C23C18/16 ; B01D61/44

EC Classification:

Equivalents: AU1373900, BR9910097, EP1123424 (WO0023637)

Abstract

The invention relates to a method and a device for electrodialytic regeneration of an electroless, metal deposition bath containing hypophosphite ions, preferably a nickel deposition bath. In known methods and devices, the bath liquid is guided through an electrodialysis device (E1) having dilute compartments (Di1) in a cathode (Ka) and anodes (An) that are separated from the concentrate compartments (Ko1a, Ko1b) in the electrodialysis device on the cathode side by monoselective cation exchange membranes (KS) and by anion exchange membranes (A) on the anode side, wherein the dilute compartments (Di1a) and the concentrate compartments (Ko1a, Ko1b) are alternately disposed in relation to each other. The inventive method and device differ from known methods in that the bath liquid is guided simultaneously through a second electrodialysis device (E2) having dilute compartments (Di2a, Di2b) in a cathode (Ka) and anodes (An) that are separated from the concentrate compartments (Ko2a) in the second electrodialysis device (E2) on the cathode side by monoselective anion exchange membranes (AS) and by anion exchange membranes (A) on the anode side, wherein the dilute compartments (Di2a, Di2b) and the concentrate compartments (Ko2a) in the second electrodialysis device (E2) are disposed alternately in relation to each other.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Hadley et al.
S.N. 10/092,976
Filed 3/7/02



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 198 49 278 C 1

⑤ Int. Cl.⁷:
C 23 C 18/16
B 01 D 61/44

⑦ Aktenzeichen: 198 49 278.2-45
⑧ Anmeldetag: 15. 10. 1998
⑨ Offenlegungstag: -
⑫ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 6. 7. 2000

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
Atotech Deutschland GmbH, 10553 Berlin, DE

⑦④ Vertreter:
Patentanwälte Effert, Bressel und Kollegen, 12489
Berlin

⑦② Erfinder:
Heydecke, Jens, 13409 Berlin, DE; Born, Rainer,
13435 Berlin, DE; Richtering, Werner, Dr., 14169
Berlin, DE; Blaschke, Manfred, Dr., 10437 Berlin, DE;
Kraft, Alexander, Dr., 13086 Berlin, DE; Wünsche,
Maja, 10409 Berlin, DE

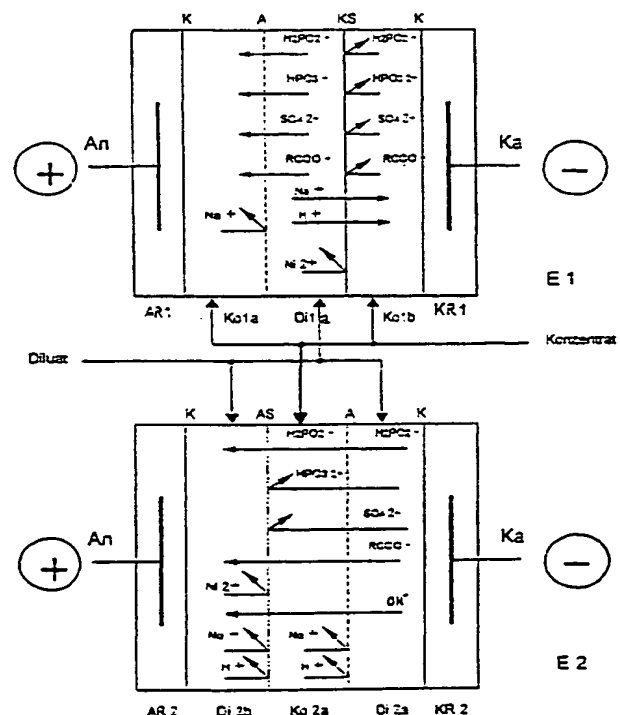
⑤⑤ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 43 10 366 C1
US 54 19 821
EP 07 87 829 A1

KUBOI, Y., TAKESLUTA, R.: "Extension of Bath Life
by Electrodialysis Method at Electroless Nickel
Plating Bath", Prod. Finishug Magazine, 1989, 16-1
bis 16-15;

⑤④ Verfahren und Vorrichtung zum elektrodialytischen Regenerieren eines stromlosen Metallabscheidebades

⑤⑦ Es werden ein Verfahren und eine Vorrichtung zum
elektrodialytischen Regenerieren eines stromlosen, Hy-
pophosphitionen enthaltenden Metallabscheidebades,
vorzugsweise eines Nickelabscheidebades, beschrieben.
Gegenüber gekannten Verfahren und Vorrichtungen, bei
denen die Badflüssigkeit durch Diluaträume Di1a in einer
Kathoden Ka und Anoden An aufweisenden ersten Elek-
trolyseeinrichtung E1 geleitet wird, die von Konzentra-
träumen Ko1a, Ko1b in der Elektrodialyseeinrichtung ka-
thodenseitig durch monoselektive Kationenaustauscher-
membranen KS und anodenseitig durch Anionenaustau-
schermembranen A getrennt sind, wobei die Diluaträume
Di1a und die Konzentraträume Ko1a, Ko1b abwechselnd
zueinander angeordnet sind, unterscheiden sich das er-
findungsgemäße Verfahren und die Vorrichtung dadurch,
daß die Badflüssigkeit gleichzeitig durch Diluaträume
Di2a, Di2b in einer Kathoden Ka und Anoden An aufwei-
senden zweiten Elektrodialyseeinrichtung E2 geleitet
wird, die von Konzentraträumen Ko2a in der zweiten Elek-
trolyseeinrichtung E2 kathodenseitig durch monose-
lektive Anionenaustauschermembranen AS und anoden-
seitig durch Anionenaustauschermembranen A getrennt
sind, wobei die Diluaträume Di2a, Di2b und die Konzen-
traträume Ko2a in der zweiten Elektrodialyseeinrichtung
E2 abwechselnd zueinander angeordnet sind.



DE 198 49 278 C 1

DE 198 49 278 C 1

Beschreibung

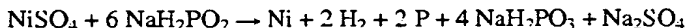
Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum elektrodialytischen Regenerieren eines stromlosen Metallabscheidebades, insbesondere eines stromlosen Nickelabscheidebades.

Die stromlose Beschichtung von Werkstücken mit Metallen ist seit langem bekannt. Beispielsweise werden aus Kunststoff bestehende Sanitärarmaturen mit Metallschichten versehen, um ein bestimmtes ästhetisches Erscheinungsbild zu erhalten, oder bestimmte aus Metall bestehende Werkstücke, um deren Funktionstüchtigkeit zu verbessern, beispielsweise die Verschleißfestigkeit oder das Korrosionsverhalten. So erhalten mechanisch stark beanspruchte Teile im Maschinenbau widerstandsfähige Überzüge aus einer weitgehend amorphen Nickel/Phosphor-Legierungsschicht, um die Abriebfestigkeit, beispielsweise von Lagerschalen an beweglichen Teilen, zu erhöhen, und es werden bei der Erdölförderung im off-shore-Bereich verwendete Metallteile mit einer derartigen Nickel/Phosphorschicht überzogen, um deren Materialbeständigkeit gegen chemische Einflüsse zu verbessern.

Die stromlose Beschichtung mit Metallen beruht auf einem autokatalytischen Prozeß, bei dem gelöste Metallionen mittels eines in der Abscheidelösung befindlichen Reduktionsmittels zum Metall reduziert und auf dem zu beschichtenden Werkstück abgeschieden werden. Oft werden in diesem Fall weitere Komponenten in die Metallschicht eingebaut, beispielsweise Phosphor. Neben Nickel kann mit diesem Verfahren auch Kupfer abgeschieden werden.

Zur Abscheidung von Nickel/Phosphorschichten können grundsätzlich elektrolytische und stromlose Verfahren eingesetzt werden. Elektrolytische Verfahren sind zwar leichter handhabbar; sie weisen jedoch den Nachteil auf, daß gleichmäßig dicke Schichten nur dann erhalten werden können, wenn die zu beschichtenden Teile eine einfache Geometrie aufweisen. Die elektrolytische Metallisierung von Werkstücken, die eine komplexe Geometrie aufweisen, beispielsweise Wölbungen, Löcher oder Hinterschnidungen, führt zur ungleichmäßiger Schichtdicke und daher in vielen Fällen zu nicht vertretbaren lokalen Schwankungen des Beschichtungsergebnisses. Außerdem weisen die stromlos abgeschiedenen Metallschichten häufig günstigere mechanische Eigenschaften auf als elektrolytisch abgeschiedene Metallschichten. Aus diesem Grunde werden sehr häufig stromlose Verfahren zur Beschichtung eingesetzt.

Die stromlose Metallabscheidung wird nachfolgend am Beispiel der stromlosen Nickelabscheidung mit gleichzeitigem Einbau von Phosphor in die Schicht dargestellt. Hierbei wird beispielsweise eine Abscheidelösung eingesetzt, die Natriumhypophosphit als Reduktionsmittel für Nickelionen sowie Nickelionen, zum Beispiel als Nickelsulfat, enthält. Die Abscheidereaktion verläuft nach folgender Reaktionsgleichung:



Bei dieser Reaktion werden also ständig gelöste Nickel- und Hypophosphitionen verbraucht, während die Konzentration des Oxidationsproduktes Orthophosphit (H_2PO_3^-) zunimmt. Weiterhin reichern sich die Gegenionen der Nickelkationen und Hypophosphit-Anionen in Form von Na_2SO_4 an.

Daher weisen derartige Verfahren den Nachteil auf, daß die Verfahrensführung in vielen Fällen kompliziert ist und eine Vielzahl von Überwachungsvorgängen durchgeführt werden muß, um konstante Abscheidungsbedingungen zu erreichen. Darüber hinaus ist die Lebensdauer der stromlosen Abscheidungsbad begrenzt. Bei der Metallabscheidung werden das Reduktionsmittel und die Metallionen verbraucht, die während der Durchführung des Verfahrens kontinuierlich nachgeführt werden müssen, um einen annähernd konstanten Gehalt an verfügbarem Reduktionsmittel und verfügbaren Metallionen innerhalb einer schmalen Bandbreite zur Verfügung zu stellen. Da das Reduktionsmittel und die die Metallionen enthaltenden Salze bei der Abscheidereaktion ferner Reaktionsprodukte hinterlassen, die sich in dem Abscheidebad anreichern, ist die Lebensdauer des Bades zwangsläufig begrenzt. Beispielsweise werden die Metallionen in Form von Salzen zum Bad zugegeben, so daß sich störende Anionen, wie beispielsweise Sulfationen, im Bad anreichern. Gleiches gilt auch für Orthophosphitionen (H_2PO_3^-), die sich durch Oxidation von Hypophosphitionen im Bad bilden.

Das Alter eines Bades wird üblicherweise in Metall-turn-over (MTO) angegeben. 1 MTO entspricht der Menge an abgeschiedenem Metall aus dem Bad, das der ursprünglich eingesetzten Konzentration der Metallionen im Bad, jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen des Bades, entspricht. Im allgemeinen erreichen die Abbauprodukte im Bad nach 6 bis 10 MTO eine so hohe Konzentration, daß die Qualität und die Abscheidengeschwindigkeit des Metalls nicht mehr innerhalb der tolerierbaren Bereiche liegen. Daher werden Bäder mit einem derartigen Alter nicht weiterverwendet. Es muß ein neues Bad angesetzt werden, und das verbrauchte muß verworfen werden. Nachteilig ist, daß die notwendige Entsorgung der Bäder und der erforderliche Neuansatz von frischen Bädern zu hohen Kosten und erheblichen Umweltbelastungen führen. Deshalb wurden verschiedene Verfahren vorgeschlagen, mit denen die Standzeit derartiger Bäder verlängert werden kann.

In US-A-5.221.328 wird zur Verlängerung der Standzeit von stromlosen Nickelbädern ein Verfahren beschrieben, mit dem in einem Nickel/Phosphor-Abscheidebad entstandenes Orthophosphit als Metallsalz ausgefällt und abgetrennt werden kann. Als Fällungsmittel kommen Yttrium und Lanthanide in Frage. Die hierfür notwendigen Chemikalien sind jedoch recht teuer. Außerdem können im Bad verbleibende gelöste Bestandteile dieser Zusätze die Qualität der Metallüberzüge beeinträchtigen.

Von C. D. Iacovangelo wird in "Plating and Surface Finishing", September 1995, Seiten 77 bis 82, vorgeschlagen, die störende Ausfällung von Nickelorthophosphit durch Zugabe von Komplexbildnern zu verhindern. Dadurch wird die Konzentration an gelösten freien Nickelionen verringert.

Bei einem weiteren bekannten Verfahren werden die störenden Komponenten im Bad mittels Adsorption an Ionenaustauscherharzen abgetrennt. Zur vollständigen Abtrennung und Regenerierung des Abscheidebades wird ein kompliziertes Verfahren durchgeführt, bei dem mehrere unterschiedliche Ionenaustauschersäulen und Behälter für diverse Prozeßflüssigkeiten benötigt werden.

Von Y. Kuboi und R. Takeshita wird ein elektrodialytisches Verfahren zur Abtrennung der unerwünschten Badkomponenten beschrieben (Electroless Nickel Conference 1989, Proceedings, Prod. Finishing Magazine, 1989, Seiten 16-1 bis 16-15). Bei diesem Verfahren wird das stromlose Nickelbad als sogenanntes Diluat durch eine Elektrodialysezelle gelei-

tet. Der Diluatraum in der Elektrodialysezelle ist hierzu anodenseitig durch eine Anionenaustauschermembran von dem mit der Anode in Kontakt stehenden Anodenraum und kathodenseitig durch eine Kationenaustauschermembran von dem mit der Kathode in Kontakt stehenden Kathodenraum getrennt. Diese beiden letztgenannten Räume werden auch als Konzenträume bezeichnet. Die im Abscheidebad unerwünschten Sulfat- und Orthophosphitionen werden in den Anodenraum und die unerwünschten Natriumionen, die vom eingesetzten Natriumhypophosphit herrühren, in den Kathodenraum überführt. In Laboratoriumsversuchen hat sich jedoch herausgestellt, daß neben den unerwünschten Sulfat-, Orthophosphit- und Natriumionen auch die für das Abscheideverfahren wichtigen Badbestandteile, nämlich die Nickel-, Hypophosphitionen und die organischen Komplexbildner (meist Carbonsäuren bzw. deren Anionen) in die Konzenträume überführt werden.

In DE 43 10 366 C1 wird ein elektrodialytisches Verfahren zur Regenerierung von stromlosen Nickel/Phosphorbadern beschrieben. Das zu regenerierende Nickel/Phosphorbad wird hierzu durch einen Raum in einer Elektrodialysezelle geführt, der sowohl kathodenseitig als auch anodenseitig durch jeweils eine Anionenaustauschermembran von den angrenzenden Räumen abgetrennt ist (Diluatraum). Durch Anlegen eines elektrischen Feldes werden Ortho- und Hypophosphitionen in den anodenseitig zum Diluatraum liegenden Konzentrakraum überführt. Diese Lösung wird anschließend in den mit der Kathode in Kontakt stehenden Kathodenraum gefördert. Hypophosphit kann von dort aus durch Überführung wieder in den Diluatraum übertreten, während Orthophosphit an der Kathode zu Hypophosphit reduziert und das entstandene Hypophosphit anschließend ebenfalls in den Diluatraum überführt werden soll. Es hat sich aber in Versuchen herausgestellt, daß diese Reduktionsreaktion tatsächlich nicht stattfindet. Es wird ferner vorgeschlagen, eine Vielzahl der angegebenen Zellen parallel zu schalten. Auch mit dieser Zelle wird nicht der Nachteil behoben, der dem von Y. Kuboi und R. Takeshita beschriebenen Verfahren innewohnt. Außerdem reichern sich in dieser Lösung auch Sulfat- und Natriumionen an.

Auch in US-A-5.419.821 wird ein elektrodialytisches Verfahren zum Regenerieren stromloser Metallisierungsbäder beschrieben. Ähnlich wie in DE 43 10 366 C1 werden Hypophosphit und Orthophosphit über eine Anionenaustauschermembran in einen anodenseitigen Konzentrakraum überführt und damit abgetrennt. Auch in diesem Fall wird die anodenseitige Konzentratlösung in den Kathodenraum überführt, so daß Hypophosphit von dort wieder in den Diluatraum gelangen kann. Orthophosphit wird durch Zugabe von Magnesium- oder Calciumsalzen zu der Lösung, die diesen Raum durchströmt, ausgefällt und auf diese Weise dem Gesamtprozeß entzogen. Nachteilig ist indes, daß störende Natrium- und Sulfationen aus der Nickelbadlösung nicht entfernt werden können.

Um die Nachteile der vorstehend beschriebenen Verfahren zu beheben, wurde in EP 0 787 829 A1 ein Verfahren zum elektrodialytischen Regenerieren von stromlosen Nickel/Phosphorbadern vorgeschlagen, bei dem das Verfahren in zwei verschiedenen Varianten eingesetzt wird. Dieses Verfahren wird in jeder der beiden Varianten diskontinuierlich betrieben. Die eine Variante stellt ein zweistufiges Verfahren dar, bei dem die verbrauchte Abscheidelösung zunächst in den Diluatraum einer Elektrodialysezelle geleitet wird, die von zwei Konzenträumen durch eine Anionenaustauschermembran auf der der Anode zugewandten Seite und von einer monoselektiven Kationenaustauschermembran auf der der Kathode zugewandten Seite begrenzt ist. Monoselektive Ionenaustauschermembranen unterscheiden sich von normalen Ionenaustauschermembranen dadurch, daß sie einfach geladene Ionen passieren lassen, nicht jedoch mehrfach geladene Ionen. In der ersten Verfahrensstufe werden dadurch Natrium-, Hypophosphit-, Orthophosphit-, Sulfat- und Carbonsäureanionen in die Nachbarkompartimente überführt, während Nickelionen im Diluatraum verbleiben. Anschließend werden die jeweiligen Lösungen in eine zweite Elektrodialysezelle geleitet, in der ein Konzentrakraum zwischen zwei Diluaträumen angeordnet und von diesen anodenseitig durch eine monoselektive Anionenaustauschermembran und kathodenseitig von einer Kationenaustauschermembran abgetrennt ist. In diesem Fall werden die Hypophosphit- und Carbonsäureanionen sowie die Natriumkationen wieder in den Diluatraum überführt, nicht jedoch die Orthophosphit- und Sulfationen. In der Bilanz werden also die Orthophosphit- und Sulfationen entfernt, nicht jedoch die Natriumionen. Da die Ladungsbilanz in jedem einzelnen der Verfahrensschritte gewährleistet ist, kann nicht die gesamte Menge der Orthophosphit- und Sulfationen entfernt werden, da der den im Diluatraum zurückbleibenden Natriumionen entsprechende Anteil an anionischen Gegenionen ebenfalls im Diluatraum zurückbleiben muß. Dadurch wird die Wirksamkeit der Trennung maßgeblich beeinträchtigt.

In der zweiten Variante, die als einstufiges Verfahren ausgebildet ist, wird die Badlösung in den Kathodenraum einer aus drei Elektrolyträumen bestehenden Elektrodialysezelle gegeben, wobei der mittlere Raum von den anderen Räumen anodenseitig durch eine monoselektive Anionenaustauschermembran und kathodenseitig durch eine monoselektive Kationenaustauschermembran abgetrennt ist. Die Lösung, die in dem Anodenraum enthalten ist, wird in den Kathodenraum geleitet. Die Badlösung wird zunächst in den Kathodenraum eingeleitet. Hypophosphit- und Orthophosphitionen sollen in den mittleren Raum überführt werden. Dies erscheint jedoch unmöglich, da zwischen beiden Räumen eine Kationenaustauschermembran angeordnet ist. Aus diesem Grunde ist nicht erkennbar, wie das Verfahren realisiert werden kann.

Das Hauptproblem der bekannten Vorrichtungen und Verfahren besteht demnach darin, eine möglichst wirksame und vollständige Entfernung von störenden Ionen aus der Nickel/Phosphor-Abscheidelösung zu gewährleisten. Bei diesen Stoffen handelt es sich insbesondere um Natrium-, Orthophosphit- und Sulfationen. Außerdem soll das Verfahren während des Badbetriebes möglichst kontinuierlich durchführbar sein und lediglich eine Verfahrensstufe erfordern, um den Aufwand zu minimieren. Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, diese Nachteile zu vermeiden.

Gelöst wird das Problem durch das Verfahren nach Anspruch 1 und die Vorrichtung nach Anspruch 5. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Die Erfindung betrifft demnach ein Verfahren und eine Vorrichtung zum elektrodialytischen Regenerieren von stromlosen, Hypophosphitionen als Reduktionsmittel enthaltenden Metallabscheidebädern, insbesondere von Bädern zur Abscheidung von Nickel/Phosphorschichten, und geht davon aus, daß die Badflüssigkeit durch Diluaträume in einer Kathoden und Anoden aufweisenden ersten Elektrodialyseeinrichtung geleitet wird, die von Konzenträumen in der Elektrodialyseeinrichtung kathodenseitig durch monoselektive Kationenaustauschermembranen und anodenseitig durch Anionenaustauschermembranen getrennt sind. Die Badflüssigkeit wird gleichzeitig auch durch Diluaträume in einer zur er-

sten Einrichtung hydraulisch parallel geschalteten und Kathoden und Anoden aufweisenden zweiten Elektrodialyseeinrichtung geleitet, die von Konzentraträumen in der zweiten Elektrodialyseeinrichtung kathodenseitig durch monoselektive Anionenaustauschermembranen und anodenseitig durch Anionenaustauschermembranen getrennt sind. In beiden Elektrodialyseeinrichtungen sind die Diluaträume und die Konzentraträume jeweils abwechselnd zueinander angeordnet.

In der einfachsten Ausführungsform der Erfindung weist die Vorrichtung folgende Ausstattungsmerkmale auf:

- a. eine erste Elektrodialyseeinrichtung, enthaltend zwei Konzentraträume und einen dazwischen angeordneten Diluatraum als Elektrolyträume, wobei der Diluatraum kathodenseitig von dem einen Konzentratraum durch eine monoselektive Kationenaustauschermembran und anodenseitig von dem anderen Konzentratraum durch eine Anionenaustauschermembran getrennt ist,
- b. eine zweite Elektrodialyseeinrichtung, enthaltend zwei Diluaträume und einen dazwischen angeordneten Konzentratraum als Elektrolyträume, wobei der Konzentratraum kathodenseitig von dem einen Diluatraum durch eine Anionenaustauschermembran und anodenseitig von dem anderen Diluatraum durch eine monoselektive Anionenaustauschermembran getrennt ist, ferner
- c. in jeder Elektrodialyseeinrichtung mindestens eine Kathode und mindestens eine Anode und
- d. eine Stromversorgung für die Kathoden und die Anoden.

Die verbrauchte Badlösung, die neben den Wertstoffen des Bades, also Hypophosphit-, Carbonsäure- und Nickelionen, außerdem störende Begleitstoffe, nämlich beispielsweise Orthophosphit-, Sulfat- und Natriumionen, enthält, wird gleichzeitig in alle Diluaträume beider Elektrodialyseeinrichtungen geleitet. Durch Überführung werden in der ersten Elektrodialyseeinrichtung alle Anionen vom Diluatraum in die dazu anodenseitig angeordneten und die Natriumionen in die dazu kathodenseitig angeordneten Konzentraträume überführt, während Nickelionen im Diluatraum verbleiben. In der zweiten Elektrodialyseeinrichtung werden lediglich die einwertigen Anionen, nämlich Hypophosphit- und Carbonsäureionen, von den Konzentraträumen in die anodenseitigen Diluaträume überführt, während in diesem Falle die im Konzentratraum enthaltenen Kationen sowie die zweiwertigen Anionen, nämlich Orthophosphit- und Sulfationen, in diesem Raum verbleiben.

Indem in der ersten Elektrodialyseeinrichtung im Diluatraum kathodenseitig eine monoselektive Kationenaustauschermembran eingesetzt wird, werden Natriumionen selektiv aus dem Diluatraum in den Konzentratraum überführt. Nickelionen können durch die spezielle Anordnung der Membranen aus dem Diluatraum nicht austreten. Indem ferner in beiden Elektrodialyseeinrichtungen im Diluatraum anodenseitig eine Anionenaustauschermembran eingesetzt wird, wird zwar Hypophosphit, aber auch Orthophosphit und Sulfat aus dem Diluatraum in den Konzentratraum überführt. Der Verlust an Hypophosphit- und Carbonsäureionen aus dem Diluatraum wird selektiv wieder kompensiert, indem in der zweiten Elektrodialyseeinrichtung im Konzentratraum anodenseitig eine monoselektive Anionenaustauschermembran angeordnet ist, so daß diese Ionen aus dem Konzentratraum in den Diluatraum selektiv überführt werden.

In der Bilanz werden also bei kontinuierlichem Durchlauf der Lösung durch beide Elektrodialyseeinrichtungen ausschließlich die Natrium-, Orthophosphit- und Sulfationen aus der verbrauchten Lösung entfernt, während die Wertstoffe in der Lösung erhalten bleiben. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und der Vorrichtung wird folglich der optimale Wirkungsgrad der Abtrennung störender Badbestandteile und damit die Lösung des der Erfindung zugrundeliegenden Problems erreicht.

Indem beide Elektrodialyseeinrichtungen hydraulisch parallel betrieben werden und nicht in einem sequentiellen Verfahren, muß Elektroneutralität bezüglich der Ionenüberführung lediglich innerhalb der gesamten Anordnung gewährleistet sein. Das bedeutet, daß nur hinsichtlich der gesamten Anordnung die Menge von anionischen Stoffen, die in anodischer Richtung die Membranen passieren, gleich der Menge an kationischen Stoffen sein muß, die in kathodischer Richtung die Membranen passieren. Die Badlösung durchläuft kontinuierlich immer wieder beide Elektrodialyseeinrichtungen, so daß die zunächst nur teilweise abgetrennten Störstoffe nach und nach vollständig abgetrennt werden. Daher werden derartige nachteilige Effekte wie bei dem zweistufigen Verfahren aus EP 0 787 829 A1 nicht beobachtet.

Um insbesondere einen kontinuierlichen Betrieb des elektrodialytischen Verfahrens zu erreichen, wird durch die Konzentraträume gleichzeitig eine Konzentratlösung geleitet. Diese Konzentratlösung enthält die im wesentlichen durch Anreicherung aus der verbrauchten Badlösung entfernten Störstoffe. Damit die Konzentration dieser Störstoffe nicht über einen kritischen Wert hinaus ansteigt, wird die Konzentratlösung fortwährend oder zumindest von Zeit zu Zeit (intermittierend) verdünnt. Außerdem kann dieser Lösung Natriumhydroxid zugefügt werden. Dieser Zusatz ermöglicht eine wirksame Trennung der Orthophosphit- von den Hypophosphitionen, indem ein optimaler pH-Wert der Konzentratlösung oberhalb von etwa 8,5 eingestellt wird (Bildung von HPO_3^{2-} aus H_2PO_3^-).

Dadurch wird gewährleistet, daß die störenden Badbestandteile aus der verbrauchten Lösung fortwährend entfernt werden können. Andernfalls würden sich diese Stoffe in der Konzentratlösung über einen kritischen Wert hinaus anreichern und zu einer Verringerung der Trennwirkung führen, da die Störstoffe unter diesen Umständen nur noch ungenügend in die Konzentratlösung überführt werden könnten.

Um die Vorteile des elektrodialytischen Verfahrens ausnutzen zu können, werden in der ersten Elektrodialyseeinrichtung vorzugsweise jeweils mindestens zwei Diluaträume und mindestens drei Konzentraträume und in der zweiten Elektrodialyseeinrichtung jeweils mindestens zwei Konzentraträume und mindestens drei Diluaträume abwechselnd zueinander angeordnet. Dadurch wird bei vorgegebenen Abmessungen der Ionenaustauschermembranen eine ausreichend große Austauschfläche für die verbrauchte Badlösung in den Membranen zur Verfügung gestellt. Je größer diese Austauschfläche ist, desto schneller und wirksamer kann auch die Regenerierung des Bades fortschreiten. Daher wird in einer optimalen Konfiguration für die Regenerieranordnung eine Vielzahl von Diluat- und Konzentraträumen in der ersten und eine Vielzahl von Diluat- und Konzentraträumen in der zweiten Elektrodialyseeinrichtung in jeweils alternierenden Abfolgen zueinander angeordnet. Es werden auf diese Weise zwei Stapel von Elektrolytzellen geschaffen, durch die die Diluatlösung durch die Diluaträume und die Konzentratlösung durch die Konzentraträume hindurch geleitet werden.

Grundsätzlich müssen die beiden Elektrodialysestapel nicht gleich viele Elektrolyträume aufweisen. Beispielsweise kann es vorteilhaft sein, eine größere Anzahl von Diluat- und Konzentraträumen in der ersten Elektrodialyseeinrichtung vorzusehen als in der zweiten Elektrodialyseeinrichtung.

Durch die spezielle Anordnung der Ionenaustauschermembranen ergibt sich, daß die Konzentraträume in der ersten Elektrodialyseeinrichtung kathodenseitig von Anionenaustauschermembranen und anodenseitig von monoselektiven Kationenaustauschermembranen begrenzt sind. An den Stirnseiten des Elektrodialysestapels sind die Anode und die Kathode angeordnet. Die mit der Kathode und der Anode in Kontakt stehenden Elektrolyträume werden, abweichend von der vorgegebenen Folge von Membranen, die die jeweiligen Räume voneinander abgrenzen, von den an diese angrenzenden Elektrolyträumen durch Kationenaustauschermembranen getrennt. In diesen äußeren Elektrolyträumen befindet sich eine im Kreislauf durch beide Räume geförderte elektrochemisch inerte Leitsalzlösung, beispielsweise eine Natriumsulfatlösung. Damit wird gewährleistet, daß keine unerwünschten Elektrodenreaktionen in diesen Räumen stattfinden, die zu einer Zerstörung der Elektroden oder zur Bildung weiterer unerwünschter Reaktionsprodukte an den Elektroden führen würde.

In gleicher Weise sind die Konzentraträume in der zweiten Elektrodialyseeinrichtung kathodenseitig von Anionenaustauschermembranen und anodenseitig von monoselektiven Anionenaustauschermembranen begrenzt. Auch in diesem Falle sind an den Stirnseiten dieses zweiten Elektrodialysestapels eine Anode bzw. eine Kathode angeordnet. Die mit der Kathode und der Anode in Kontakt stehenden Elektrolyträume werden, abweichend von der vorgegebenen Folge von Membranen, die die Diluat- und Konzentraträume voneinander abgrenzen, von den an sie angrenzenden Elektrolyträumen durch Kationenaustauschermembranen getrennt. Auch in diesem zweiten Falle befinden sich entsprechende inerte Lösungen im Kathoden- und im Anodenraum, so daß keine unerwünschten Elektrodenreaktionen stattfinden können.

Das Flächenverhältnis der normalen Anionenaustauschermembranen zu den monoselektiven Anionenaustauschermembranen in beiden Elektrodialysestapeln und der pH-Wert der durch die Konzentraträume hindurch geleiteten Lösung (vorzugsweise mindestens 8,5) bestimmen den Grad des Verlustes an anionischen Wertstoffen, also von Hypophosphit- und Carbonsäureanionen.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die erste Elektrodialyseeinrichtung und die zweite Elektrodialyseeinrichtung in einem gemeinsamen Elektrodialysestapel zusammengefaßt und so angeordnet, daß lediglich an einer Stirnseite des gemeinsamen Elektrodialysestapels eine Kathode und an der anderen eine Anode angeordnet ist. Hierzu sind die jeweiligen Stapel elektrisch nicht gegeneinander isoliert. Vielmehr wird hierzu an den Grenzflächen zwischen den beiden Stapeln zur Abgrenzung des endständigen kathodenseitigen Konzentratraumes der ersten Elektrodialyseeinrichtung von dem endständigen anodenseitigen Diluatraum der zweiten Elektrodialyseeinrichtung eine Anionenaustauschermembran vorgesehen. In diesem Falle entfallen der an den endständigen Elektrolyträumen vorgesehene entsprechende Kathodenraum und der entsprechende Anodenraum sowie die zugehörigen Elektroden. Es sind in diesem Falle also lediglich ein Kathodenraum und ein Anodenraum an den Stirnseiten des Stapels sowie dort eine Kathode und eine Anode vorgesehen.

In einer weiteren bevorzugten alternativen Ausführungsform der Erfindung sind die erste Elektrodialyseeinrichtung und die zweite Elektrodialyseeinrichtung wiederum in einem gemeinsamen Elektrodialysestapel zusammengefaßt, wobei in diesem Falle jedoch die Abfolge der einzelnen Elektrolyträume so gewählt ist, daß die zur Kathode hin ausgerichteten Elektrolyträume der einen Elektrodialyseeinrichtung zum jeweils anderen Elektrodialysezellstapel hin ausgerichtet sind. Zwischen den beiden Elektrodialyseeinrichtungen ist eine gemeinsame Kathode und an den beiden Stirnseiten des gemeinsamen Elektrodialysestapels jeweils eine Anode angeordnet. Diese Zusammenfassung hat den Vorteil, daß nur ein Stapel hergestellt werden muß. In diesem Falle sind zwei Stromversorgungen vorgesehen, nämlich eine Stromversorgung für die Kathode und die eine Anode und eine weitere Stromversorgung für die Kathode und die andere Anode. Selbstverständlich können die Stromkreise beider Elektrodialyseeinrichtungen auch parallel geschaltet werden, so daß wiederum eine Stromversorgung ausreicht.

In einer dazu alternativen Ausführungsform wird die umgekehrte Reihenfolge der einzelnen Elektrolyträume gewählt. In diesem Fall sind die zur Anode hin ausgerichteten Elektrolyträume der einen Elektrodialyseeinrichtung zum jeweils anderen Elektrodialysezellstapel hin ausgerichtet. Zwischen den beiden Elektrodialyseeinrichtungen ist eine gemeinsame Anode und an den beiden Stirnseiten des gemeinsamen Elektrodialysestapels jeweils eine Kathode angeordnet.

In einer weiteren bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform wird die Badflüssigkeit des Abscheidebades in einem ersten Kreislauf über einen Diluatbehälter geleitet. Hierzu sind Flüssigkeitsführungsmittel (Rohrleitungen, Schläuche) zwischen dem Behälter, in dem sich das Abscheidebad befindet, und dem Diluatbehälter vorgesehen. Beispielsweise wird die Abscheidelösung durch geeignete Pumpen ständig vom Badbehälter in den Diluatbehälter und von dort wieder zurück in den Badbehälter im Kreislauf geführt. Die im Diluatbehälter enthaltene Flüssigkeit wird in einem zweiten Kreislauf durch die Diluaträume in der ersten und der zweiten Elektrodialyseeinrichtung und von dort wieder zurück geleitet. Die Flüssigkeit wird daher über den Diluatbehälter in die Diluaträume der Elektrodialyseeinrichtungen und nicht direkt vom Badbehälter in die Elektrodialyseeinrichtungen gefördert. Dadurch wird eine größere Flexibilität der Anlage erreicht, da der Volumenstrom (umlaufendes Flüssigkeitsvolumen pro Zeiteinheit) in den beiden Kreisläufen unabhängig voneinander eingestellt werden kann.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird der Volumenstrom im zweiten Kreislauf um mindestens eine Größenordnung größer eingestellt als der Volumenstrom im ersten Kreislauf. Vorzugsweise beträgt der Volumenstrom im ersten Kreislauf sogar höchstens 1% des Volumenstroms im zweiten Kreislauf. Dadurch wird erreicht, daß nur ein geringer Volumenstrom der regelmäßig auf eine hohe Temperatur aufgeheizten Badlösung gekühlt, damit die hitzeempfindlichen Ionenaustauschermembranen und Anlagenteile in den Elektrodialyseeinrichtungen nicht zerstört werden, und anschließend wieder aufgeheizt werden muß. Dadurch werden geringe Wärmeverluste erreicht, so daß gegebenenfalls auf einen Wärmeübertrager verzichtet werden kann. Für eine kontinuierliche Entfernung von Störstoffen aus der Abscheidelösung wird fortwährend ein relativ großer Flüssigkeitsvolumenstrom durch die Diluaträume geleitet. Die Flüssigkeit wird beim Übergang in den Diluatbehälter abgekühlt. Spezielle Wärmeaustauscher sind hierzu nicht erforderlich. Da lediglich ein kleiner Volumenstrom in den Diluatbehälter gefördert wird, muß nur wenig Wärme aus der Badflüssigkeit abgeführt und bei der Rückführung wieder zugeführt werden. Daher ist der Wärmeverlust gering.

Der Diluatbehälter kann ferner zur Nachführung der bei der Metallabscheidung verbrauchten Badkomponenten, nämlich von Nickel- und Hypophosphitionen, eingesetzt werden. Durch Dosierung entsprechender Stoffe, beispielsweise von Nickelsulfat und Natriumhypophosphit, in den Diluatbehälter können diese Stoffe mit der hindurch strömenden Abscheidelösung vollständig vermischt werden, bevor die mit diesen Stoffen angereicherte Lösung wieder in den Badbehälter eintritt. Werden diese Stoffe direkt in den Badbehälter gegeben, besteht die Gefahr, daß sich Nickel an Behälter-
 5 einbauten oder -wänden in metallischer Form abscheidet, da sich bei der Zugabe der Salze lokal erhöhte Konzentrationen dieser Stoffe ausbilden.

Zusätzlich kann ein Konzentratbehälter vorgesehen sein, von dem aus die Konzentratlösung in die Konzentraträume im Elektrodialysestapel und von dort wieder zurück zum Konzentratbehälter geleitet wird. Um eine geeignete Konzentration der Bestandteile der Konzentratlösung aufrechtzuerhalten, ist im Konzentratbehälter vorzugsweise ein Wasserzu-
 10 lauf angeordnet, mit dem eine Verdünnung der Lösung möglich ist. Durch Übertritt der Störstoffe aus dem Diluat in das Konzentrat reichern sich diese im Konzentrat kontinuierlich an, so daß eine Verdünnung erforderlich wird. Der Zulauf von Wasser wird beispielsweise über die elektrische Leitfähigkeit der Konzentratlösung gesteuert. In diesen Behälter wird ebenfalls die NaOH-Lösung dosiert.

Bei den hier erwähnten monoselektiven Ionenaustauschermembranen handelt es sich um solche Ionenaustauschermembranen, die lediglich Ionen mit einer einfachen Ladung passieren lassen, monoselektive Kationenaustauschermembranen also beispielsweise Natrium- und Hydronium- (H_3O^+) -Ionen und monoselektive Anionenaustauschermembranen beispielsweise Hypophosphit-, Hydroxid- und Carbonsäureanionen, während diese Membranen für mehrfach geladene Ionen, also Nickel-, Sulfat- und Orthophosphitionen im wesentlichen undurchlässig sind. Falls lediglich auf Anionen-
 20 bzw. Kationenaustauschermembranen Bezug genommen wird, ohne auf monoselektive Eigenschaften hinzuweisen, handelt es sich um solche Ionenaustauschermembranen, die keine Selektivität hinsichtlich der Anzahl der Ladungen der passierenden Ionen aufweist.

Nachfolgend wird die Erfindung an Hand von Figuren näher beschrieben. Es zeigen im einzelnen:

Fig. 1: eine schematische Darstellung der Teilprozesse in der ersten und der zweiten Elektrodialyseeinrichtung;

Fig. 2: eine schematische Darstellung einer ersten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung;

Fig. 3: eine schematische Darstellung einer zweiten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung.

In Fig. 1 ist der prinzipielle Aufbau der Elektrodialyseeinrichtungen in der einfachsten Ausführung schematisch dargestellt. In beiden Fällen sind Anoden An und Kathoden Ka in den entsprechenden Anodenräumen AR1, AR2 bzw. den entsprechenden Kathodenräumen KR1, KR2 enthalten. In diesen Räumen befindet sich austauschbare Elektrolytlösung, vorzugsweise eine Natriumsulfat-Lösung.
 30

Die Anoden- bzw. Kathodenräume sind von den angrenzenden Elektrolyträumen durch Kationenaustauschermembranen K abgetrennt. Derartige Membranen, ebenso wie die übrigen verwendeten Ionenaustauschermembranen sind frei verfügbar.

Die Diluatlösung durchströmt alle Diluaträume Di und die Konzentratlösung alle Konzentraträume Ko. Dies ist durch die Pfeile schematisch angezeigt.
 35

In der Elektrodialyseeinrichtung E1, die im oberen Teil der Figur schematisch dargestellt ist, schließt sich an den Anodenraum AR1 ein erster Konzentratraum Ko1a an. Die beiden Räume sind durch eine Kationenaustauschermembran K voneinander getrennt. Der Konzentratraum Ko1a wird von der Konzentratlösung durchströmt, vorzugsweise einer schwach alkalischen Lösung, die während des Betriebes die Stoffe enthält, die aus der Diluatlösung aufgenommen wurden (beispielsweise Orthophosphit-, Sulfat-, Natriumionen). Dieser erste Konzentratraum ist kathodenseitig von einer Anionenaustauschermembran A begrenzt. Zur Kathode hin schließt sich an den Konzentratraum Ko1a ein Diluatraum Di1a an, der von der Diluatlösung durchströmt wird. Kathodenseitig schließt sich an den Diluatraum wieder ein Konzentratraum Ko1b an, der von der Konzentratlösung durchströmt wird. Beide Räume sind durch eine monoselektive Kationenaustauschermembran KS voneinander getrennt. Der Konzentratraum Ko1b ist von dem angrenzenden Kathodenraum KR1 durch eine Kationenaustauschermembran K abgeteilt.
 40

Im Konzentratraum Ko1a enthaltene Natriumionen werden nicht in den Diluatraum Di1a überführt. In der Diluatlösung befinden sich im Falle eines typischen Nickel/Phosphor-Abscheidebades Nickel-, Natrium-, Hypophosphit- $(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^-)$, Orthophosphit- (HPO_3^{2-}) , Sulfat- und Carbonsäureionen (RCOO^-) . Von den sich im Diluatraum Di1a befindenden Ionensorten werden alle Anionen, also Hypophosphit-, Orthophosphit-, Sulfat- und Carbonsäureanionen, durch die Anionenaustauschermembran A in den Konzentratraum Ko1a und von den Kationen die einfach geladenen Natrium- und Hydroniumionen durch die monoselektive Kationenaustauschermembran KS in den Konzentratraum Ko1b überführt. Dagegen werden die zweifach geladenen Nickelionen nicht in den Konzentratraum Ko1b überführt, sondern verbleiben im Diluatraum. Im Konzentratraum Ko1b gegebenenfalls in geringer Konzentration enthaltene Hydroxidionen können nicht in den Diluatraum übertreten. Dasselbe gilt auch für die Hypophosphit-, Orthophosphit-, Sulfat- und Carbonsäureionen.
 50

In der Gesamtbilanz der Elektrodialyseeinrichtung E1 werden daher alle Anionen in den Konzentratraum überführt, während von den Kationen lediglich die Natriumionen und die Hydroniumionen in den Konzentratraum übertreten, nicht jedoch die Nickelionen.

In der Elektrodialyseeinrichtung E2, die im unteren Teil der Figur schematisch dargestellt ist, schließt sich an den Anodenraum AR2 ein erster Diluatraum Di2b an. Der Anodenraum ist kathodenseitig von einer Kationenaustauschermembran K begrenzt. Dieser Diluatraum wird von der Diluatlösung durchströmt. Der Diluatraum ist kathodenseitig von einer monoselektiven Anionenaustauschermembran AS begrenzt. Kathodenseitig schließt sich ein Konzentratraum Ko2a an, durch den die Konzentratlösung strömt. Dieser wird von einem benachbarten zweiten Diluatraum Di2a, durch den die Diluatlösung fließt, durch eine Anionenaustauschermembran A abgeteilt. Dieser zweite Diluatraum Di2a ist kathodenseitig gegen den sich anschließenden Kathodenraum KR2 mittels einer Kationenaustauschermembran K abgeteilt.
 60

Aus dem ersten Diluatraum Di2b können Kationen nicht in den angrenzenden Konzentratraum Ko2a übertreten, da beide Räume durch eine monoselektive Anionenaustauschermembran voneinander getrennt sind. Gleichfalls können im Konzentratraum enthaltene Natriumionen nicht in den zweiten Diluatraum Di2a übertreten, da in diesem Fall der Über-
 65

führung der Natriumionen eine Anionenaustauschermembran entgegensteht. Im zweiten Diluatraum Di2a enthaltene Anionen, nämlich Hypophosphit-, Orthophosphit-, Sulfat-, Carbonsäure- und Hydroxidionen, werden in den mittleren Konzentratrium Ko2a überführt. Von den in den Konzentratrium gelangten Anionen können lediglich die einfach geladenen Anionen durch die monoselektive Anionenaustauschermembran AS in den Diluatraum Di2b übertreten, nämlich Hypophosphit-, Carbonsäure- und Hydroxidionen.

In der Gesamtbilanz der in dieser Elektrodialyseeinrichtung ablaufenden Teilprozesse werden damit die störenden Badbestandteile selektiv in den Konzentratrium überführt, während die Wertstoffe nach dem Passieren des Konzentratriums wieder in die Diluatlösung zurückgeführt werden.

Die erfindungsgemäße Elektrodialyseeinrichtung besteht aus beiden Elektrodialysestapeln E1 und E2, wie in Fig. 2 gezeigt ist. Diese sind im unteren Teil der Figur im Ausschnitt separat vergrößert als Grundeinheit dargestellt. Beide Stapel sind zu einem gemeinsamen Stapel zusammengefaßt. An den Stirnseiten des gemeinsamen Stapels sind die Elektroden angebracht, in der Figur links eine Anode An und rechts die Kathode Ka. Als Anode wird beispielsweise ein Blech aus Edelstahl oder mit Edelmetallmischoxiden beschichtetes oder platinisiertes Titan eingesetzt. Für die Kathode kann ein Blech aus demselben Material verwendet werden. Die einzelnen Elektrodialysezellen innerhalb des Stapels bestehen jeweils aus speziell geformten Rahmen, die die Diluaträume Di bzw. Konzentratriäume Ko freilassen und Strömungskanäle aufweisen, um eine geführte Durchströmung der einzelnen Räume mit der Diluatlösung einerseits und der Konzentratlösung andererseits zu gestatten. Die Strömungskanäle sind dabei so geformt, daß die vom Diluatbehälter V_D kommende Flüssigkeit gleichzeitig in alle Diluaträume Di und die vom Konzentratbehälter V_K kommende Flüssigkeit gleichzeitig in alle Konzentratriäume Ko eintreten können.

Außerdem sind im Stapel Dichtungen enthalten, um ein Austreten der Flüssigkeit aus dem Stapel oder ein Übertreten von Flüssigkeit von einem Raum in einen benachbarten zu vermeiden. An den Endflächen sind kraftaufnehmende Platten, beispielsweise aus Stahl, vorgesehen. Der gesamte Stapel wird mit Bolzen, die sich durch den gesamten Stapel hindurch erstrecken, verschraubt oder hydraulisch verspannt.

Der gesamte Stapel weist ferner die zur Separation der Ionensorten erforderlichen Ionenaustauschermembranen auf, die die einzelnen Räume voneinander abtrennen. Die Elektrodialyseeinrichtung E1 besteht aus alternierend zueinander angeordneten Diluaträumen Di1a, Di1b, Di1c, ..., Di1x und Konzentratriäumen Ko1a, Ko1b, Ko1c, ..., Ko1x. Zur Kathodenseite hin sind die Diluaträume von den Konzentratriäumen durch monoselektive Kationenaustauschermembranen KS getrennt und zur Anodenseite hin durch Anionenaustauschermembranen A. Die Anode steht mit dem äußeren anodenseitigen Raum der Elektrodialyseeinrichtung E1 in direktem Kontakt. Es handelt sich hierbei um den Anodenraum. Der Anodenraum ist von dem benachbarten Konzentratrium Ko1a durch eine Kationenaustauschermembran getrennt.

Am äußeren kathodenseitigen Konzentratrium Ko1x ist die Elektrodialyseeinrichtung E1 mit der Elektrodialyseeinrichtung E2 verbunden. Die Verbindungsstelle wird durch eine Anionenaustauschermembran A vermittelt. Kathodenseitig befindet sich angrenzend an dieser Anionenaustauschermembran ein Diluatraum Di2x der Einrichtung E2. In dieser Elektrodialyseeinrichtung E2 wechseln die Diluaträume Di2x, ..., Di2c, Di2b, Di2a und die Konzentratriäume Ko2x, ..., Ko2c, Ko2b, Ko2a miteinander ab. Beispielsweise können zwei Diluaträume Di1 und drei Konzentratriäume Ko1 in der Elektrodialyseeinrichtung E1 und drei Diluaträume Di2 und zwei Konzentratriäume Ko2 in der Elektrodialyseeinrichtung E2 zusammengefaßt sein.

Jeder Diluatraum Di2 ist zur Anodenseite hin durch eine Anionenaustauschermembran A und zur Kathodenseite hin durch eine monoselektive Anionenaustauschermembran AS von den benachbarten Konzentratriäumen Ko2 getrennt.

Die Kathode steht mit dem äußeren kathodenseitigen Raum der Elektrodialyseeinrichtung E2 in direktem Kontakt. Es handelt sich hierbei um den Kathodenraum. Der Kathodenraum ist von dem benachbarten Diluatraum Di2a durch eine Kationenaustauschermembran getrennt.

Die Anode und die Kathode sind mit einer Gleichrichter-Stromversorgung S verbunden.

Die Badlösung wird vom Badbehälter B kommend über eine Rohrleitung R_1 in den Diluatbehälter V_D gepumpt, beispielsweise mit einem Volumenstrom von 20 l/h. Die Lösung im Behälter V_D wird über eine weitere Rohrleitung R_2 wieder in den Behälter B zurückgeleitet. Im Diluatbehälter V_D kühlt sich die beispielsweise mit einer Temperatur von 90°C eintretende Nickel/Phosphor-Abscheidelösung auf eine Temperatur von beispielsweise 40°C ab.

Vom Diluatbehälter wird die Abscheidelösung mit einer Pumpe P_D über eine Rohrleitung R_3 in alle Diluaträume Di1 und Di2 der Elektrodialyseeinrichtungen E1 und E2 gefördert. Der Volumenstrom beträgt beispielsweise 7 m³/h. Nach Durchtritt der Lösung durch die Diluaträume gelangt diese über die Rohrleitung R_4 zurück in den Diluatbehälter.

Die Konzentratriäume Ko1 und Ko2 beider Elektrodialyseeinrichtungen werden von einer Konzentratlösung durchströmt. Die Konzentratlösung befindet sich in dem Konzentratbehälter V_K . Die Lösung wird mit einer Pumpe P_K über die Rohrleitung R_5 gleichzeitig in alle Konzentratriäume gefördert. Nach Durchtritt der Lösung durch diese Räume gelangt die Lösung über die Rohrleitung R_6 wieder in den Konzentratbehälter. Da sich fortwährend die in der Abscheidelösung befindenden Störstoffe, wie Orthophosphit-, Sulfat- und Natriumionen, in der Konzentratlösung anreichern, muß diese kontinuierlich verdünnt werden, um eine Hemmung der Überführung dieser Ionensorten durch die Ionenaustauschermembranen zu vermeiden. Hierzu wird fortwährend oder intermittierend Wasser zum Konzentratbehälter zugegeben.

Um ferner einen optimalen pH-Wert für die selektive Überführung von Orthophosphitionen in der Konzentratlösung einzustellen, wird der pH-Wert der Konzentratlösung durch Zugabe von Natriumhydroxid zur Lösung auf Werte oberhalb von 8,5 eingestellt. Auch dieses muß fortwährend nachdosiert werden, da Hydroxidionen durch Umwandlung von HPO_4^{2-} in H_2PO_4^- verbraucht werden und damit aus der Konzentratlösung verloren gehen.

In einer weiteren Ausführungsform (Fig. 3) werden die gemäß Fig. 2 gezeigten Elektrodialyseeinrichtungen E1 und E2 eingesetzt. Die beiden Einrichtungen werden ebenfalls in einem gemeinsamen Stapel zusammengefaßt, jedoch in der Weise, daß die Kathodenseiten beider Einrichtungen aneinandergrenzen und zwischen beiden Einzelstapeln eine Kathode Ka angeordnet ist. In diesem Fall kehrt sich daher die Reihenfolge der Austauschermembranen in der Einrichtung E2 um.

Auch in diesem Fall sind Kationenaustauschermembranen zwischen den Kathodenräumen und den angrenzenden Elektrolyträumen einerseits und zwischen den Anodenräumen und den angrenzenden Elektrolyträumen andererseits vor-

geschen.

Zur Stromversorgung wird hier wiederum ein Gleichrichter verwendet, der beide Elektrodialysestapel gleichzeitig versorgt, indem die beiden Stapel elektrisch zueinander parallel geschaltet sind. Der Stromkreis durch die Kathode Ka und die Anode An₁ ist mit dem Stromkreis durch die Kathode Ka und die Anode An₂ parallel geschaltet.

Die übrigen Elemente der Vorrichtung sind mit denen der ersten Ausführungsform identisch.

Nachfolgend wird ein Beispiel zur weiteren Erläuterung der Erfindung angegeben:

Nickel/Phosphor-Legierungsschichten wurden aus einem geeigneten Bad auf Stahlblechen abgeschieden. Das Nickel/Phosphorbad hatte anfänglich folgende Zusammensetzung:

10	Na ⁺ (aus NaH ₂ PO ₂)	6.5 g/l
	Ni ²⁺ (aus NiSO ₄)	7.0 g/l
	HPO ₃ ²⁻ (durch Oxidation von Hypophosphit gebildet)	0 g/l
	II ₂ PO ₂ ⁻ (aus NaII ₂ PO ₂)	18 g/l
	SO ₄ ²⁻ (aus NiSO ₄)	12 g/l
15	Milchsäure	30 g/l
	Propionsäure	5 g/l
	Pb ²⁺ aus Pb(NO ₃) ₂	2 mg/l
20		
	mit folgenden Eigenschaften:	
	pH-Wert	4.6
	Temperatur	85°C
25	Abscheidegeschwindigkeit	12 bis 14 µm/h

Nach einer Alterung auf 5,6 MTO war das Bad erschöpft und wies folgende Konzentrationen bzw. Parameter auf:

30	Na ⁺	46 g/l
	Ni ²⁺	6 g/l
	HPO ₃ ²⁻	134 g/l
	H ₂ PO ₂ ⁻	18 g/l
	SO ₄ ²⁻	66 g/l
35	pH-Wert	5,0
	Temperatur	90°C
	Abscheidegeschwindigkeit	5 µm/h

Nach der Alterung des Bades war die Qualität der Nickel/Phosphor-Überzüge auf einen nicht mehr akzeptablen Grenzwert gesunken. Daher mußte das Bad verworfen werden.

In einem zweiten Versuch wurde ein Bad mit der oben angegebenen anfänglichen Ursprungszusammensetzung betrieben und unter Verwendung der in Fig. 2 dargestellten Vorrichtung kontinuierlich regeneriert. Die Bedingungen sind nachfolgend angegeben:

45	Badbehältervolumen	1 m ³
	Badbelastung (zu beschichtende Metalloberfläche pro Badvolumen)	10 m ² /m ³
	Volumenstrom vom Bad zum Diluatbehälter	30 l/h
	Volumenstrom vom Diluatbehälter zur Elektrodialyseeinrichtung	6000 l/h
50	Wärmeverluste	0.8 kW
	Elektrische Leistungsaufnahme	4.2 kW

Durch den vergleichsweise geringen Volumenstrom vom Bad zum Diluatbehälter wurde ein aufwendiger und verlustreicher Wärmeaustausch zur Abkühlung des Bades und spätere Wieder-Aufheizung der zurückgeführten Lösung vermieden. Es war lediglich erforderlich, die zur Elektrodialyse aufgewendete elektrische Leistung abzuführen, um die maximal zulässige Temperatur im Elektrodialysestapel nicht zu überschreiten. Für diese Kühlung wurde zweckmäßigerweise Spülwasser einer Warmspüle verwendet, die bei der Behandlung von Metalloberflächen zur Vernickelung benötigt und ohnehin aufgeheizt werden mußte.

Die Konzentrationen der einzelnen Badbestandteile und die Badparameter konnten hierbei auf folgenden Werten konstant gehalten werden:

65	Na ⁺	24 g/l
	Ni ²⁺	7.0 g/l
	HPO ₃ ²⁻	60 g/l
	H ₂ PO ₂ ⁻	18 g/l
	SO ₄ ²⁻	36 g/l

pH-Wert
Temperatur
Abscheidegeschwindigkeit

4,7
88°C
12 µm/h.

Die Zusammensetzung des erhaltenen Bades entspricht, ausgehend von dem neu angesetzten Bad, einem Abscheidebad mit einem Alter von etwa 2 bis 3 MFO. 5

Patentansprüche

1. Verfahren zum elektrodialytischen Regenerieren eines stromlosen, Hypophosphitionen als Reduktionsmittel enthaltenden Metallabscheidebades, bei dem die Flüssigkeit des Bades durch Diluaträume in einer Kathoden und Anoden aufweisenden ersten Elektrodialyseeinrichtung geleitet wird, die von Konzentraträumen in der Elektrodialyseeinrichtung kathodenseitig durch monoselektive Kationenaustauschermembranen und anodenseitig durch Anionenaustauschermembranen getrennt sind, wobei die Diluaträume und die Konzentraträume abwechselnd zueinander angeordnet sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Badflüssigkeit gleichzeitig durch Diluaträume in einer Kathoden und Anoden aufweisenden zweiten Elektrodialyseeinrichtung geleitet wird, die von Konzentraträumen in der zweiten Elektrodialyseeinrichtung kathodenseitig durch monoselektive Anionenaustauschermembranen und anodenseitig durch Anionenaustauschermembranen getrennt sind, wobei die Diluaträume und die Konzentraträume in der zweiten Elektrodialyseeinrichtung abwechselnd zueinander angeordnet sind. 10 15
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch die Konzentraträume gleichzeitig eine Konzentratlösung geleitet wird. 20
3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Badflüssigkeit des Abscheidebades in einem ersten Kreislauf über einen Diluatbehälter und die im Diluatbehälter enthaltene Flüssigkeit in einem zweiten Kreislauf durch die Diluaträume in der ersten und der zweiten Elektrodialyseeinrichtung geleitet wird, wobei der Volumenstrom im zweiten Kreislauf um mindestens eine Größenordnung, vorzugsweise um mindestens zwei Größenordnungen, größer ist als der Volumenstrom im ersten Kreislauf. 25
4. Verfahren zum elektrodialytischen Regenerieren eines stromlosen, Hypophosphitionen als Reduktionsmittel enthaltenden Nickelabscheidebades nach einem der vorstehenden Ansprüche.
5. Vorrichtung zum elektrodialytischen Regenerieren eines stromlosen, Hypophosphitionen als Reduktionsmittel enthaltenden Metallabscheidebades, enthaltend 30
 - a. eine erste Elektrodialyseeinrichtung (E1), enthaltend zwei Konzentraträume (Ko1a, Ko1b) und einen dazwischen angeordneten Diluatraum (Di1a) als Elektrolyträume, wobei der Diluatraum (Di1a) kathodenseitig von dem einen Konzentratraum (Ko1b) durch eine monoselektive Kationenaustauschermembran (KS) und anodenseitig von dem anderen Konzentratraum (Ko1a) durch eine Anionenaustauschermembran (A) getrennt ist, 35
 - b. in der ersten Elektrodialyseeinrichtung (E1) mindestens eine Kathode (Ka) und mindestens eine Anode (An) und
 - c. eine Stromversorgung (S) für die Kathoden (Ka) und die Anoden (An, An₁).
 gekennzeichnet durch
 - d. eine zweite Elektrodialyseeinrichtung (E2), enthaltend zwei Diluaträume (Di2a, Di2b) und einen dazwischen angeordneten Konzentratraum (Ko2a) als Elektrolyträume, wobei der Konzentratraum (Ko2a) kathodenseitig von dem einen Diluatraum (Di2a) durch eine Anionenaustauschermembran (A) und anodenseitig von dem anderen Diluatraum (Di2b) durch eine monoselektive Anionenaustauschermembran (AS) getrennt ist sowie mindestens eine Kathode (Ka) und mindestens eine Anode (An, An₂) und eine Stromversorgung (S) für die Kathoden und die Anoden. 40 45
6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Elektrodialyseeinrichtung (E1) jeweils mindestens zwei Diluaträume (Di1a, Di1b) und mindestens drei Konzentraträume (Ko1a, Ko1b, Ko1c) abwechselnd zueinander angeordnet sind und in der zweiten Elektrodialyseeinrichtung (E2) jeweils mindestens zwei Konzentraträume (Ko2a, Ko2b) und mindestens drei Diluaträume (Di2a, Di2b, Di2c) abwechselnd zueinander angeordnet sind. 50
7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentraträume (Ko1a, Ko1b, ..., Ko1x) in der ersten Elektrodialyseeinrichtung (E1) kathodenseitig von Anionenaustauschermembranen (A) und anodenseitig von monoselektiven Kationenaustauschermembranen (KS) begrenzt sind, mit der Maßgabe, daß die mit den Kathoden (Ka) oder den Anoden (An, An₁) in Kontakt stehenden Elektrolyträume (KR1, AR1) von den an diese angrenzenden Elektrolyträumen durch Kationenaustauschermembranen (K) getrennt sind. 55
8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentraträume (Ko2a, Ko2b, ..., Ko2x) in der zweiten Elektrodialyseeinrichtung (E2) kathodenseitig von Anionenaustauschermembranen (A) und anodenseitig von monoselektiven Anionenaustauschermembranen (AS) begrenzt sind, mit der Maßgabe, daß die mit den Kathoden (Ka) oder den Anoden (An, An₂) in Kontakt stehenden Elektrolyträume (KR2, AR2) von den an diese angrenzenden Elektrolyträumen durch Kationenaustauschermembranen (K) getrennt sind. 60
9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß erste Flüssigkeitsführungsmittel (R₁, R₂) vorgesehen sind, mit denen die Flüssigkeit des Bades in einem ersten Kreislauf durch einen Diluatbehälter (V_D) führbar ist, und ferner zweite Flüssigkeitsführungsmittel (R₃, R₄), mit denen die Flüssigkeit im Diluatbehälter (V_D) in einem zweiten Kreislauf vom Diluatbehälter (V_D) durch die Diluaträume (Di1, Di2) in der ersten (E1) und der zweiten (E2) Elektrodialyseeinrichtung und von dort wieder zurückführbar ist. 65
10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Elektrodialyseeinrichtung (E1) und die zweite Elektrodialyseeinrichtung (E2) in einem gemeinsamen Elektrodialysestapel zusammengefaßt und so angeordnet sind, daß lediglich an einer Stirnseite des gemeinsamen Elektrodialysestapels eine Kathode

(Ka) und an der anderen eine Anode (An) angeordnet ist.

11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Elektrodialyseeinrichtung (E1) und die zweite Elektrodialyseeinrichtung (E2) in einem gemeinsamen Elektrodialysestapel zusammengefaßt und so angeordnet sind,

- a. daß zwischen den beiden Elektrodialyseeinrichtungen eine gemeinsame Kathode (Ka) und an den beiden Stirnseiten des gemeinsamen Elektrodialysestapels jeweils eine Anode (An₁, An₂) angeordnet ist oder
- b. daß zwischen den beiden Elektrodialyseeinrichtungen eine gemeinsame Anode (An) und an den beiden Stirnseiten des gemeinsamen Elektrodialysestapels jeweils eine Kathode (Ka) angeordnet ist.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

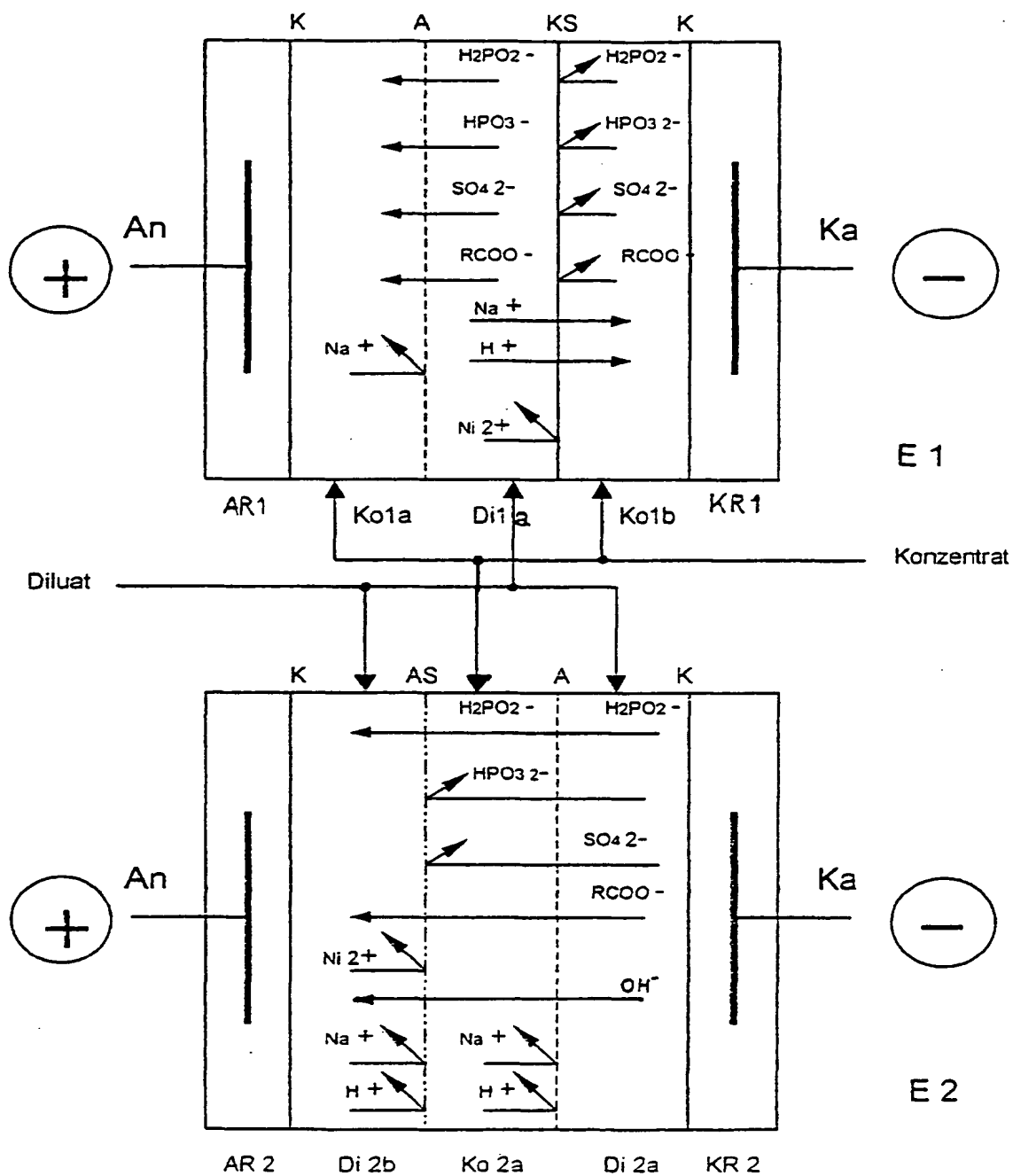


Fig. 1

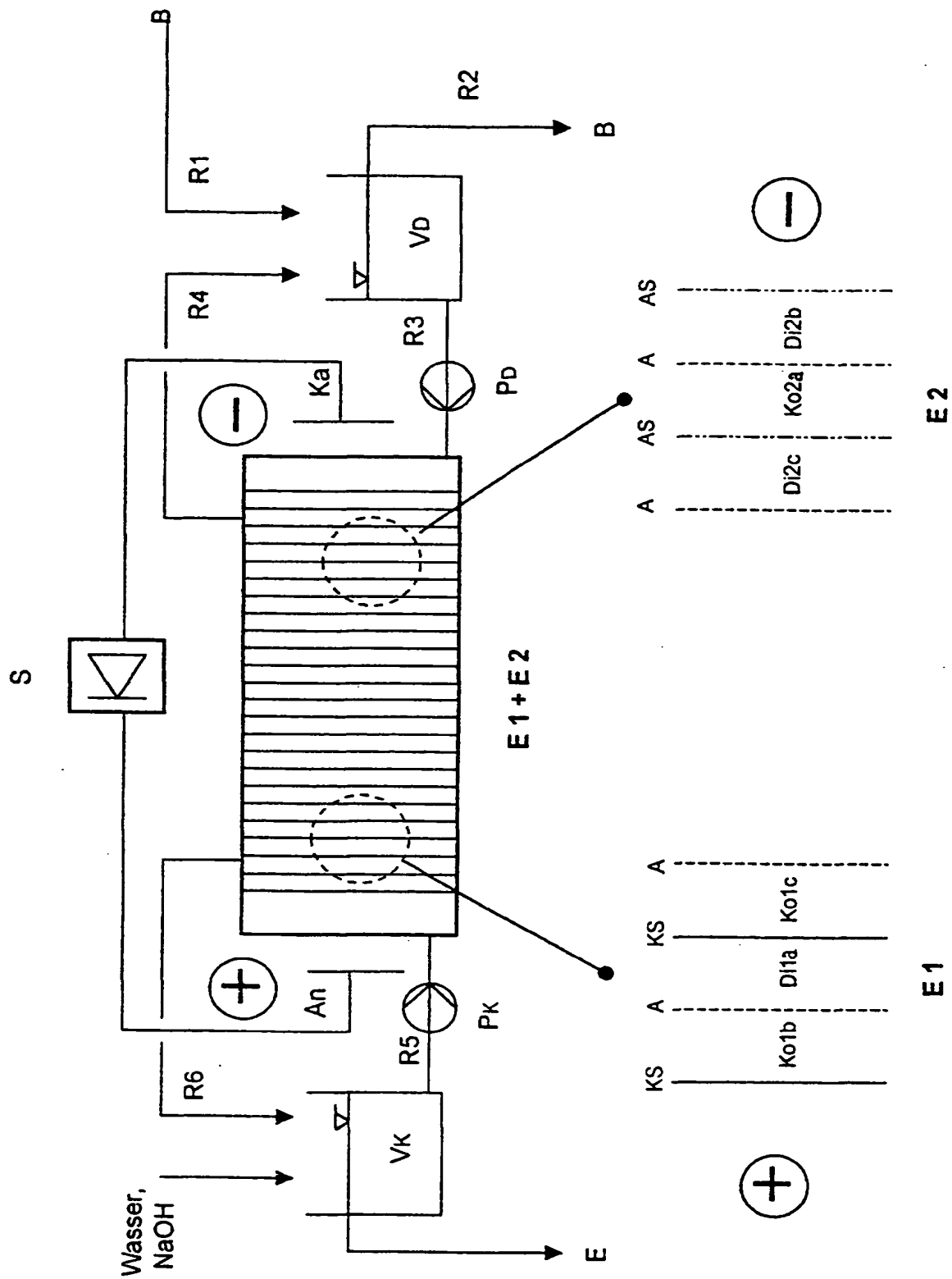


Fig. 2

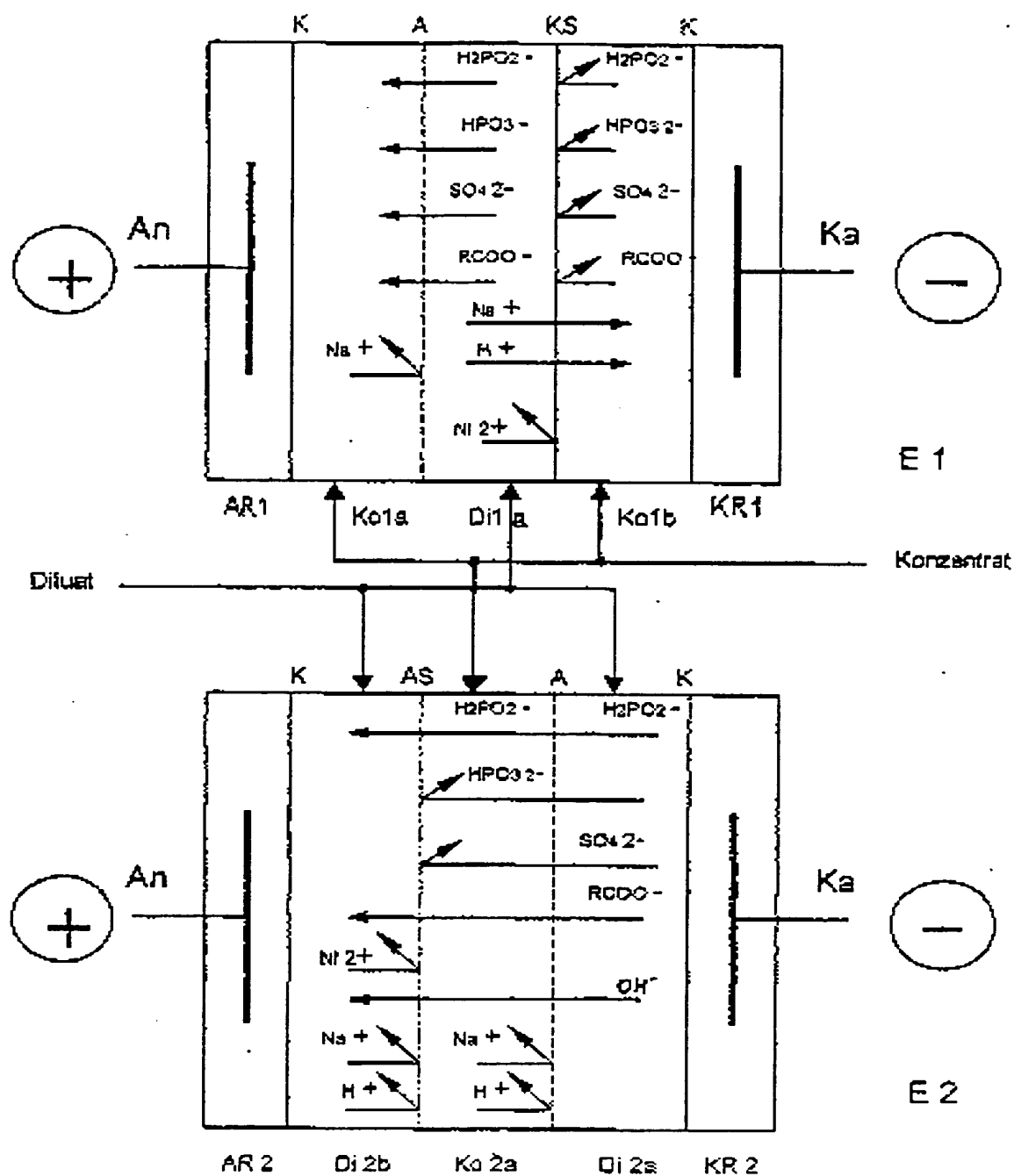


Fig. 1

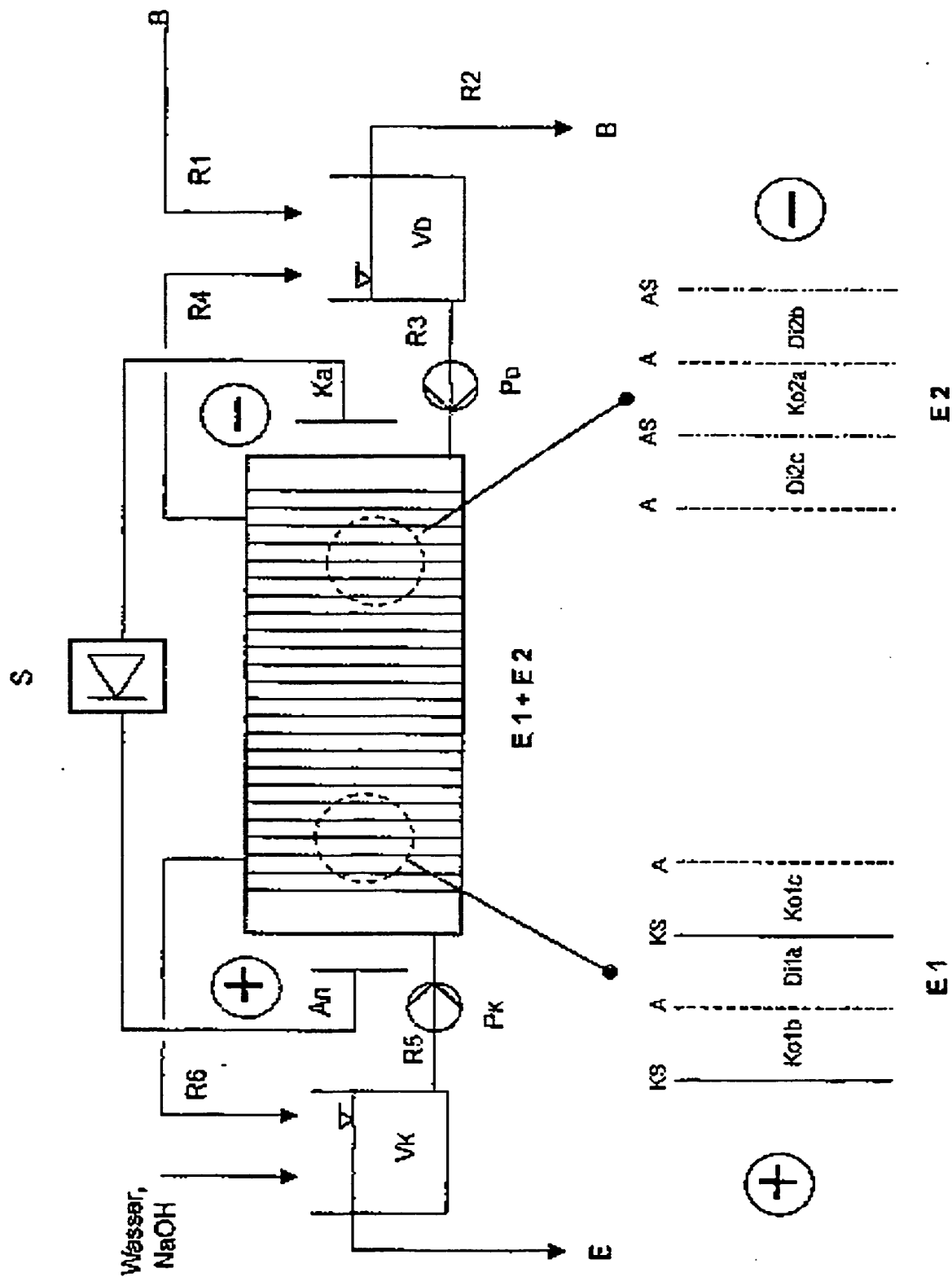


Fig. 2

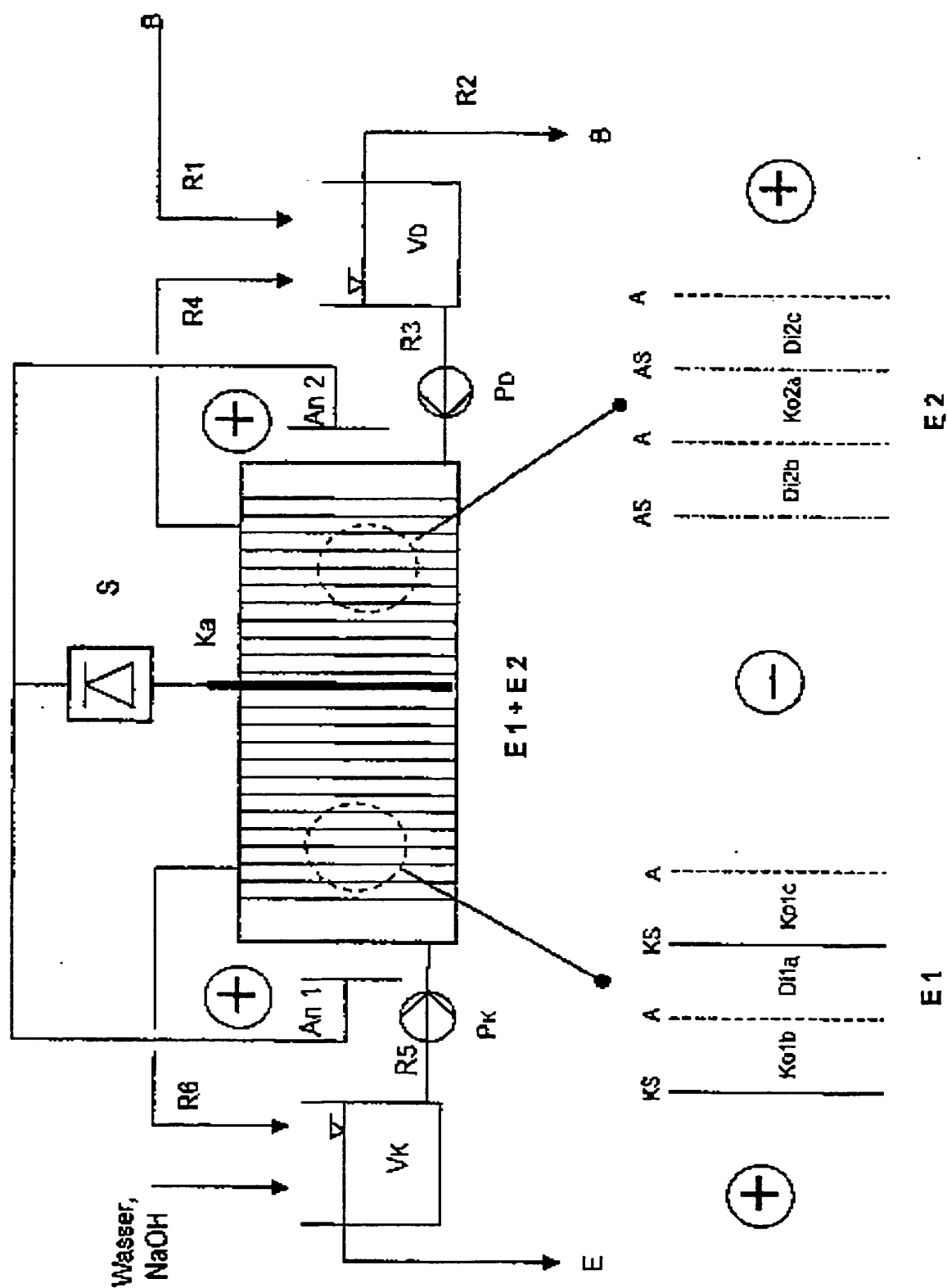


Fig. 3